

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-222618

(P 2 0 0 2 - 2 2 2 6 1 8 A)

(43)公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I		テ-マコード (参考)
H01B 13/00	503	H01B 13/00	503	C 2H113
H01L 31/04		H01M 14/00		P 5F051
H01M 14/00		B41M 1/12		5H032
// B41M 1/12		H01L 31/04		Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願2001-16027(P 2001-16027)

(22)出願日 平成13年1月24日(2001.1.24)

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 松井 浩志

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(72)発明者 田辺 信夫

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外3名)

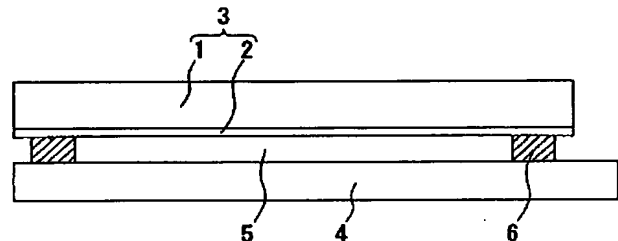
最終頁に続く

(54)【発明の名称】印刷用ペースト、色素増感型太陽電池および半導体多孔膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 スクリーン印刷に適した半導体層印刷用ペースト及びこのペーストを用いた半導体多孔膜の形成方法、並びにこれにより得られた半導体多孔膜を用いた色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 分散媒100重量部に対して、酸化物半導体20～200重量部及びヒドロキシプロピルセルロース0.3～30重量部を含む印刷用ペースト、及び、透明導電性基板の導電層上に上記の印刷用ペーストをスクリーン印刷し、これを焼成することを特徴とする半導体多孔膜の形成方法、並びに、上記の印刷用ペーストを用いて形成され、増感色素を担持した半導体多孔膜が透明導電性基板上に形成してなる半導体電極と、該半導体電極と間隔をおいて対向配置された対極と、これら半導体電極と対極の間に設けられそれらの極と接する電解質とを含む色素増感型太陽電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分散媒 100 重量部に対して、酸化物半導体 20～300 重量部及びヒドロキシプロピルセルロース 0.3～30 重量部を含む印刷用ペースト。

【請求項 2】 透明導電性基板の導電層上に請求項 1 記載の印刷用ペーストをスクリーン印刷し、これを焼成することを特徴とする半導体多孔膜の形成方法。

【請求項 3】 透明導電性基板上に増感色素を担持した半導体多孔膜を有してなる半導体電極と、該半導体電極と間隔をおいて対向配置された対極と、これら半導体電極と対極の間に設けられそれらの極と接する電解質とを含む色素増感型太陽電池において、半導体多孔膜が請求項 1 記載の印刷用ペーストを用いて形成されたものであることを特徴とする色素増感型太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は色素増感型太陽電池の半導体多孔膜を形成するための半導体層印刷用ペースト、及び半導体多孔膜の形成方法、並びに色素増感型太陽電池に関し、より詳しくは、スクリーン印刷に適した半導体層印刷用ペースト及びこのペーストを用いた半導体多孔膜の形成方法、並びにこの半導体多孔膜を用いた色素増感型太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、太陽電池は地球環境を配慮したクリーンなエネルギー源の一つとして大きな注目を集めている。しかし、シリコン系半導体等を使用した従来の太陽電池には、製造コストが高い、原料供給が不十分などの課題が残されており、まだ広く普及するには至っていない。

【0003】1991年にグレッツェルらが提案した色素増感型太陽電池は安価で高い変換効率の光電変換素子として着目されている（例えば、Nature、353、p737（1991））。このような太陽電池の一般的な構造としては、透明な導電性基板上に酸化チタンなどの半導体多孔膜を形成し、これに増感色素を担持した半導体電極と、白金などをスパッタした導電性ガラスなどの対極とを組合せ、両極間にヨウ素やヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む有機電解液を充填したものを挙げることができる。

【0004】色素増感型太陽電池に用いる半導体膜は、界面活性剤存在下で半導体粒子を分散させた粘ちような水溶液を基板上に塗布し、これを 300～500℃程度で焼成することにより得られる。基板上に粘ちような半導体粒子分散液を塗布する方法として、ラボスケールでは各種アプリケーションやスピナーを用いると容易に塗布できるが、工業生産という見地からすると、量産性、経済性の面から、必ずしも適しているとはいえない。スクリーン印刷は、量産性も高く、また、微細パターンや、異形パターンへの適用性にも優れていることが

より実用的な塗布法の一つと考えられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】分散液の粘度が低すぎると、印刷時のたれ、流れが生じ、スクリーン印刷には不適切である。半導体粒子を種々の分散媒に均一に分散させ、次いで、分散媒を揮散させるなどして分散媒体分率を下げて粘ちような分散液となり、一応、スクリーン印刷で塗膜を形成できるが、分散媒が少ないため乾燥による分散液組成変化の分散液物性に与える影響が大きく、印刷時に版上でペースト特性を維持できなかったり、スクリーンのメッシュ内で目詰まりを起こしたりするという問題がある。また、レベリング性も不十分で膜厚が不均一になるという問題もある。

【0006】界面活性剤溶液を分散媒に用いると、種類によっては極端な発泡を伴うケースもある。増粘剤を用いる場合、スクリーン印刷後の焼成で残渣が残ると半導体多孔膜に悪影響を与えるおそれがあるため、このような問題を生ぜず、適切な粘ちよう性を与えるものを選ぶ必要がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこのような状況に鑑み鋭意検討した結果、スクリーン印刷において適切なペースト特性を維持でき、しかもこれを焼成して得られる半導体多孔膜に何ら悪影響を与えることのない、スクリーン印刷に適したペースト組成を見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明において、第1の発明の要旨は、分散媒 100 重量部に対して、酸化物半導体 20～300 重量部及びヒドロキシプロピルセルロース 0.3～30 重量部を含む印刷用ペーストにある。また、第2の発明の要旨は、透明導電性基板の導電層上に上記の印刷用ペーストをスクリーン印刷し、これを焼成することを特徴とする半導体多孔膜の形成方法にある。さらに、第3の発明の要旨は透明導電性基板上に増感色素を担持した半導体多孔膜を有してなる半導体電極と、該半導体電極と間隔をおいて対向配置された対極と、これら半導体電極と対極の間に設けられそれらの極と接する電解質とを含む色素増感型太陽電池において、半導体多孔膜が上記の印刷用ペーストを用いて形成されたものであることを特徴とする色素増感型太陽電池にある。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の印刷用ペーストにおいては、分散媒としては、水を用いることができるが、特にこれに限定されるものではなく、ヒドロキシプロピルセルロースを溶解するものであればどのようなものも用いることができ、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどのアルコール類、プロピレンリコールモノメチルエーテルアセタート、イソホロン、γ-ブチロラクトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなど種々

の有機溶媒を、単独あるいは２種以上を組み合わせたものを、求めるペースト特性に応じて使用することができる。

【０００９】酸化物半導体としては、特に限定されるものではないが、例えば、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ などを単独、または、これらの２種以上を組み合わせる用いることができ、市販の微粒子やゾルゲル法により得られたコロイド溶液などとして使用することができる。分散媒１００重量部に対して酸化物半導体は２０～３００重量部用いられるが、５０～１５０重量部であることが好ましい。

【００１０】ヒドロキシプロピルセルロースは１０、０００という比較的低分子量のものから１、０００、０００以上の高分子量のものまで、求める粘度などに応じて種々のものを用いることができ、異なる分子量のものを組み合わせて用いることができる。分散媒１００重量部に対して、ヒドロキシプロピルセルロースは０．３～３．０重量部用いられるが、０．５～１．５重量部であることが好ましい。本発明の印刷用ペーストには、上記の成分以外にも必要に応じてキレート剤、消泡剤、レベリング剤などを添加してもよい。

【００１１】本発明の印刷用ペーストは、分散媒に酸化物半導体粒子を加え、ヒドロキシプロピルセルロースを徐々に加えることによって得ることができる。分散液の作製にあたっては、予め、過剰量の分散媒に酸化物半導体粒子やヒドロキシプロピルセルロース等を加えて分散液を作製した後、エバポレーター等を用いて余剰溶媒を除去して粘度の調整を行うことができる。

【００１２】次に、半導体多孔膜の形成方法について説明する。本発明においては、透明導電性基板の導電層上に上記の印刷用ペーストをスクリーン印刷する。透明導電性基板は、透明基板の少なくとも一方の面に透明導電層が形成されたものである。本発明に用いられる透明基板としては、光透過性の素材からなる板が用いられ、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなど、通常太陽電池の透明基板として用いられるものであればどのようなものも用いることができ、電解質への耐性などを考慮して適宜選択すればよいが、用途上、できるだけ光透過性の高い基板が好ましい。

【００１３】透明基板の少なくとも一方の面には金属、炭素、導電性金属酸化物層などからなる透明導電層が形成されている。金属層や炭素層を形成する場合には透明性を著しく損ねない構造とすることが好ましく、導電性と透明性を損なわない薄膜を形成できるものという観点から金属の種類も適宜選択される。導電性金属酸化物物としては、例えばITO、 $SnO_2$ 、フッ素ドーパの $SnO_2$ などを用いることができる。好ましい透明導電性基板として、例えば、フッ素ドーパの $SnO_2$ 、ITOなどを蒸着した導電性ガラスを例示できる。

【００１４】本発明において用いられるスクリーン印刷法は通常のスクリーン印刷法を採用でき、透明導電性基板上に形成すべき多孔質膜の形状に合わせた形状の穴を開けた型枠を用い、スクリーンに密着させ、これを用いてスクリーン印刷機により上記の印刷用ペーストを塗布する。スクリーンはナイロンやステンレス製のものが好ましく用いられ、メッシュは用いた金属酸化物の粒度、ペーストの粘度などに応じて適宜選択される。印刷された塗膜の厚みは５～２００ $\mu m$ 程度であることが好ましい。こうして得られた塗膜を、仮乾燥後、焼成することによって、半導体多孔質膜が透明導電性基板上に形成される。適切な仮乾燥の温度は用いた分散液によって異なるが、通常、５０～１５０℃で行う。乾燥はどのような方法をも用い得るが、加熱板、IR炉、熱風循環炉等による乾燥が好ましい。焼成温度は１８０～４５０℃であることが好ましい。

【００１５】次に、本発明の色素増感型太陽電池について説明する。図１は本発明の実施態様の一つである色素増感型太陽電池の概略断面図である。この色素増感型太陽電池（以下、太陽電池と略記する。）は、透明導電性基板１の導電性を有する面に増感色素を担持した半導体多孔膜２を成膜した半導体電極３と、該半導体電極３と間隔をおいて対向配置された対極４と、これら半導体電極３と対極４の間に設けられ、それらの極と接する電解質５からなる。透明導電性基板１上の導電層の上には上記のようにして形成された半導体多孔膜２に増感色素を担持させて、半導体電極３が形成される。増感色素としては、ピリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニン等の含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアンニンなどの有機色素なども使用することができ、用途、使用半導体に適した励起挙動をとるものを特に限定無く選ぶことができる。対極４としては、基板の上に導電膜を設けた電極が用いられ、例えば導電性基板上に炭素や白金などの層を、蒸着、スパッタ、塩化白金酸塗布後に熱処理を行ったものなどを用いることができるが、電極として用いられるものであれば特に限定されるものではない。

【００１６】該半導体電極３と対極４とは、間隔をおいて対向配置されており、これらの電極の間にはこれらの極に接触するように電解質５が設けられる。電解質としては酸化・還元種を含む電解液であってもよく、この電解液を高分子マトリクスでゲル化させたものでもよく、電解液の代替として導電性高分子やp型半導体によるホール輸送層を設けたものであってもよい。電解液の場合は、酸化・還元種を含む非水系電解液が好ましく用いられる。本発明においては、これらをあわせて電解質という。

【００１７】酸化・還元種として用いられる塩類としては、例えばアニオンとして、ヨウ化物イオン、臭化物イ

オンなどを、また、カチオンとしてリチウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、イミダソリウムイオンなどを用いることができるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じてヨウ素などを添加してもよい。

【0018】電解液が非水系の場合は溶媒としては、例えば、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトンなどを用いることができるが、色素増感型太陽電池の電解液として既に報告されているものであればどのようなものも用いることができ、求める特性に応じて適宜選択され、これらの溶媒を適宜組み合わせることもできる。

【0019】半導体電極3と対極4の間の周辺部にはエポキシ樹脂などからなる封止剤6が設けられ、電解液が漏出したり、揮発性成分が揮発したりするのを防いでいる。

【0020】

【実施例】以下に、実施例、比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1) イオン交換水100重量部に酸化チタン粒子(粒径 $25\mu\text{m}$ )50重量部と消泡剤E F K A 26

(エフカケミカルズ社製)3重量部を混合し、この分散液を泡が立たないように注意しつつ攪拌しながらヒドロキシプロピルセルロース3重量部を徐々に加えて、印刷用ペースト1を得た。この粘度は $91\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、これを用いてスクリーン印刷試し刷りの後、ITO蒸着ガラス上に20ショット連続で印刷を行ったところ、かすれやたれは生じず、いずれも外観良好な塗膜であり、ショット間に差は見られなかった。これらの塗膜を $50^\circ\text{C}$ のホットプレート上で仮乾燥し、次いで $450^\circ\text{C}$ で30分間焼成して半導体電極を得た。

【0021】ルテニウムビリジン錯体を溶解したエタノール溶液中に、得られた半導体電極を一昼夜浸漬して増感色素を担持させた後、室温で乾燥して増感色素担持半導体電極を得た。得られた増感色素担持半導体電極を $30\mu\text{m}$ のスペーサーを介して対極と重ね合わせた。対極としては白金をスパッタしたITO蒸着ガラス電極を用いた。また、スペーサーには熱可塑性樹脂フィルムを用い、電解液注入口部分を開口させ、その他の周辺部をふさぐようにして、熱圧着により両極を固定することにより電解液が注入されていない色素増感型太陽電池セルを得た。あらかじめ開けておいた電解液注入口から電解液(0.1Mヨウ化リチウム、0.3Mテトラプロピルアンモニウムのヨウ素塩、0.05Mヨウ素を含むアセトニトリル溶液)を注入後、電解液注入口を含む周辺部をエポキシレジンで封止した。周囲に設けた集電端子部に銀ペーストを塗布することにより色素増感型太陽電池の実験セル1を得た。

【0022】ソーラーシミュレーターを用い、強度 $100\text{W}/\text{m}^2$ の光を照射した際の実験セル1の光電特性を評価した。実験セル1では端子間短絡時の出力電流密度は $1\text{cm}^2$ 当たり $12\text{mA}$ であった。

【0023】(実施例2)メチルセロソルブ( $\beta$ -オキシエチルメチルエーテル)100重量部に酸化チタン粒子(粒径 $25\mu\text{m}$ )50重量部と消泡剤3重量部を混合し、この分散液を $40^\circ\text{C}$ に加温、泡が立たないように注意しつつ攪拌しながらヒドロキシプロピルセルロース2重量部を徐々に加えて、印刷用ペースト2を得た。この粘度は $105\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、これを用いてスクリーン印刷試し刷りの後、ITO蒸着ガラス上に20ショット連続で印刷を行ったところ、かすれやたれは生じず、いずれも外観良好な塗膜であり、ショット間に差は見られなかった。これらの塗膜を $50^\circ\text{C}$ のホットプレート上で仮乾燥し、次いで $450^\circ\text{C}$ で30分間焼成して半導体電極を得た。得られた半導体電極を用いた以外は実施例1と同様にして色素増感型太陽電池の実験セル2を得た。実施例1と同様にして実験セル2の光電特性を評価したところ、端子間短絡時の出力電流密度は $1\text{cm}^2$ 当たり $11\text{mA}$ であった。

【0024】(比較例1)イオン交換水100重量部に酸化チタン粒子(粒径 $25\mu\text{m}$ )50重量部と消泡剤3重量部を混合し、この分散液を泡が立たないように注意しつつ攪拌しながら分散剤アデカトール(旭電化工業社製)3重量部を徐々に加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、分散媒の65%を揮発させて最終的に粘度 $78\text{Pa}\cdot\text{s}$ の印刷用ペーストを得た。これを用いてスクリーン印刷試し刷りの後、ITO蒸着ガラス上に20ショット連続で印刷を試みたが、刷版上でペーストの乾燥が進み、7ショット以上ではかすれが発生して印刷の継続ができなかった。また、印刷時に気泡を巻き込み、乾燥速度が速いことと相まって、表面が不均一な塗膜しか得られなかった。

【0025】

【発明の効果】本発明の印刷用ペーストはスクリーン印刷を行うことができ、このペーストを用いて連続してスクリーン印刷を行った場合、均一な塗膜を得ることができ、これを焼成して得られる半導体多孔膜もショット間のずれの少ない、良好な多孔膜となる。さらにこの多孔膜を用いて得られる色素増感型太陽電池も良好な光電特性を示す。これは、ペーストにヒドロキシプロピルセルロースが添加されているので、これを用いて得られた半導体多孔膜は比較的大きな空孔を有し、多孔膜内への電解液の浸透が容易となるためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

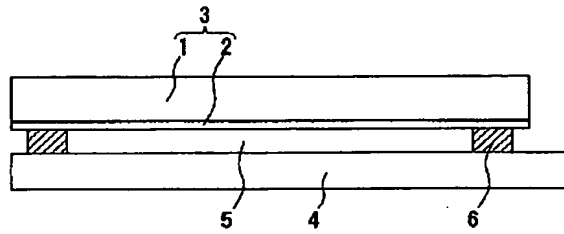
【図1】 本発明の実施態様の一つである色素増感型太陽電池の概略断面図である。

【符号の説明】

1・・・透明導電性基板、 2・・・半導体多孔膜、

3 . . . 半導体電極、 4 . . . 対極、 5 . . . 電解 質、 6 . . . 封止剤

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 顕一  
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会  
社フジクラ内

F ターム(参考) 2H113 AA03 AA04 AA06 BA10 BB09  
BC00 BC09 BC12 CA17 DA07  
DA14  
5F051 AA14 CB13 FA04 FA10 GA03  
5H032 AA06 AS16 BB00 BB02 CC11  
CC16 EE02 EE12 EE16 HH01

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**